

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-319538

(P2000-319538A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(51) IntCl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 9 B 67/50		C 0 9 B 67/50	Z 2 H 0 6 8
G 0 3 G 5/05	1 0 2	G 0 3 G 5/05	1 0 2
5/06	3 7 1	5/06	3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-125872

(22) 出願日 平成11年5月6日 (1999. 5. 6)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 新美 達也

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 100105681

弁理士 武井 秀彦

Fターム(参考) 2H068 AA13 AA19 AA21 AA28 BA39

BB16 BB17 BB53 EA04 EA05

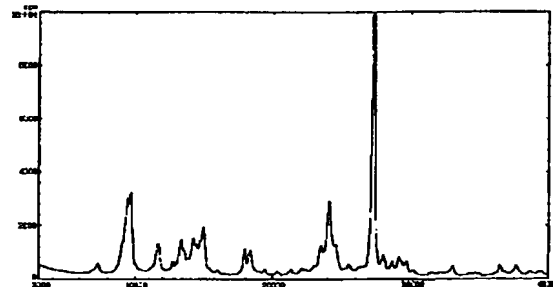
EA13

(54) 【発明の名称】 有機光導電材料およびその製造方法、電子写真感光体用分散液

(57) 【要約】

【課題】 高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帯電性の低下を生じない安定な光導電材料を提供することにある。また、これら光導電材料の特性を生かし切った分散液を提供すること。

【解決手段】 Cu K $\alpha$ の特性X線(波長1. 514 Å)に対するブラッグ角2 $\theta$ の回析ピーク( $\pm 0. 2^\circ$ )として、少なくとも27. 2 $^\circ$ に最大回析ピークを有し、かつ最も低角側の回析ピークとして7. 3 $^\circ$ にピークを有することを特徴とするチタニルフクロシアニン結晶。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{CuK}\alpha$ の特性X線（波長1.514 Å）に対するブラッグ角 $2\theta$ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも $27.2^\circ$ に最大回折ピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして $7.3^\circ$ にピークを有することを特徴とするチタニルフタロシアニン結晶。

【請求項2】 前記チタニルフタロシアニンが、 $9.4^\circ$ より低角側の領域における回折ピークが $7.3^\circ$ であることを特徴とする請求項1に記載のチタニルフタロシアニン結晶。

【請求項3】 前記チタニルフタロシアニンが、 $7.4^\circ \sim 9.4^\circ$ の範囲にピークを有さないことを特徴とする請求項1に記載のチタニルフタロシアニン結晶。

【請求項4】 前記チタニルフタロシアニンが、 $28.6^\circ$ にも同時にピークを有する場合、その強度が $27.2^\circ$ の強度の20%未満であることを特徴とする請求項1乃至3の何れか1に記載のチタニルフタロシアニン結晶。

【請求項5】 前記チタニルフタロシアニンが、ハロゲン化チタンを用いずに合成されたものであることを特徴とする請求項1乃至4の何れか1に記載のチタニルフタロシアニン結晶。

【請求項6】  $\text{CuK}\alpha$ の特性X線（波長1.514 Å）に対するブラッグ角 $2\theta$ の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも $7.0^\circ \sim 7.5^\circ$ に最大回折ピークを有する不定形チタニルフタロシアニンを水の存在下で有機溶媒により、結晶変換を行なうことを特徴とする請求項1乃至5の何れか1に記載のチタニルフタロシアニンの製造方法。

【請求項7】 前記 $7.0^\circ \sim 7.5^\circ$ の回折ピークの半値巾が $1^\circ$ 以上である不定形チタニルフタロシアニンを水の存在下で有機溶媒により、結晶変換を行なうことを特徴とする請求項6に記載のチタニルフタロシアニンの製造方法。

【請求項8】 前記有機溶媒が少なくとも、テトラヒドロフラン、トルエン、塩化メチレン、二硫化炭素、オルトジクロロベンゼン、1,1,2-トリクロロエタンの中から選ばれる一種を含むことを特徴とする請求項6または7に記載のチタニルフタロシアニンの製造方法。

【請求項9】 請求項1～5に記載のチタニルフタロシアニン結晶を含有することを特徴とする電子写真感光体用分散液。

【請求項10】 前記分散液に含有される分散媒が少なくとも、ケトン系あるいはエステル系有機溶媒の中から選ばれる一種を含むことを特徴とする請求項9に記載の電子写真感光体用分散液。

【請求項11】 前記分散液に含有されるバインダー樹脂が少なくとも、アセチル化度が4mol%以上のポリビニルアセタールを含むことを特徴とする請求項9また

は10に記載の電子写真感光体用分散液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な光導電材料に関する。詳しくは、特定のX線回折スペクトルを与えるフタロシアニン結晶に関する。より詳しくは有機感光体の電荷発生用材料に関する。また、特定のX線回折スペクトルを与えるフタロシアニン結晶を含有する電子写真感光体用分散液が提供される。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子写真方式を用いた情報処理システム機の発展は目覚ましいものがある。特に情報をデジタル信号に変換して光によって情報記録を行なう光プリンターは、そのプリント品質、信頼性において向上が著しい。このデジタル記録技術はプリンターのみならず通常の複写機にも応用され所謂デジタル複写機が開発されている。また、従来からあるアナログ複写にこのデジタル記録技術を搭載した複写機は、種々様々な情報処理機能が付加されるため今後その必要性が益々高まってくると予想される。

【0003】光プリンターの光源としては現在のところ小型で安価で信頼性の高い半導体レーザー（LD）や発光ダイオード（LED）が多く使われている。現在よく使われているLEDの発光波長は660nmであり、LDの発光波長域は近赤外光領域にある。このため可視光領域から近赤外光領域に高い感度を有する電子写真感光体の開発が望まれている。

【0004】電子写真感光体の感光波長域は感光体に使用される電荷発生物質の感光波長域によってほぼ決まってしまう。そのため従来から各種アゾ染料、多環キノ系染料、三方晶形セレン、各種フタロシアニン染料等多くの電荷発生物質が開発されている。それらの内、特開平3-35064号公報、特開平3-35245号公報、特開平3-37669号公報、特開平3-269064号公報、特開平7-319179号公報等に記載されているチタニルフタロシアニン（TiOPcと略記される）は600～800nmの長波長光に対して高感度を示すため、光源がLEDやLDである電子写真プリンターやデジタル複写機用の感光体用材料として極めて重要かつ有用である。

【0005】一方、カールソンプロセスおよび類似プロセスにおいて繰り返し使用される電子写真感光体の条件としては、感度、受容電位、電位保持性、電位安定性、残留電位、分光特性に代表される静電特性が優れていることが要求される。とりわけ、高感度感光体については繰り返し使用による帯電性の低下と残留電位の上昇が、感光体の寿命特性を支配することが多くの感光体で経験的に知られており、前記チタニルフタロシアニンもこの例外ではない。従って、チタニルフタロシアニンを用いた感光体の繰り返し使用による安定性は未だ十分とはい

えず、その技術の完成が熱望されていた。

【0006】

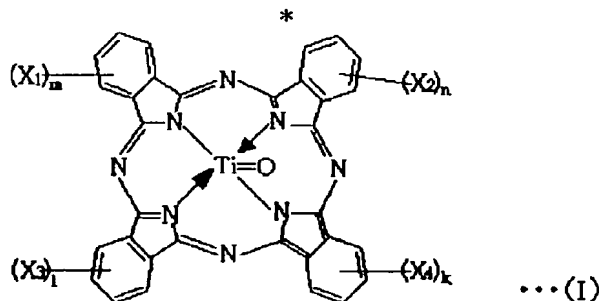
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帯電性の低下を生じない安定な光導電材料を提供することにある。また、これら光導電材料の特性を生かし切った分散液を提供することにある。

\*【0007】

【課題を解決するための手段】本発明で用いられる、チタニルフタロシアニン顔料の基本構造は次の一般式(I)で表わされる。

【0008】

【化1】



式中、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>、X<sub>4</sub>は各々独立に各種ハロゲン原子を表わし、n、m、l、kは各々独立的に0～4の数字を表わす。

【0009】TiOPcの合成法や電子写真特性に関する文献としては、例えば特開昭57-148745号公報、特開昭59-36254号公報、特開昭59-44054号公報、特開昭59-31965号公報、特開昭61-239248号公報、特開昭62-67094号公報などが挙げられる。また、TiOPcには種々の結晶型が知られており、特開昭59-49544号公報、特開昭59-166959号公報、特開昭61-239248号公報、特開昭62-67094号公報、特開昭63-366号公報、特開昭63-116158号公報、特開昭63-196067号公報、特開昭64-17066号公報、特開平1-299874号公報、特開平2-8256号公報、特開平3-269064号公報、特開平5-66595号公報等にそれぞれ結晶型の異なるTiOPcが開示されている。

【0010】中でも、最大主要ピークを27.2°にもつ結晶型の材料は、高い光キャリア発生能を有し、有機電子写真用感光体のキャリア発生材料として有望視されている。しかしながら、不純物などを含んでいる場合には必ずしも高感度にならなかったり、繰り返し使用後の帯電低下あるいは残留電位の上昇が発生する場合があった。特に他の結晶型を有するTiOPcを含んでいるような場合には、この現象が顕著である。これは、一般的な不純物は溶媒に可溶で、湿式法による結晶変換工程などの時点で洗われてしまうことがあるが、顔料化されたものは結晶変換以降の工程で取り除かれることがほとんど不可能なためである。従って、有機顔料の作製時点で、それをを用いた感光体の特性が決まってしまうといっても過言ではない。本発明者らは、TiOPcの結晶型および顔料の製造方法(結晶変換条件)に着目し、上記課題を解決すべくに関して鋭意検討を行ない、本発明を※50

※完成するに至った。

【0011】また、前記結晶型を有するフタロシアニン結晶は、他の結晶型に比べ結晶の安定性に劣るものである。このため、これを用い感光体作製のための分散液を作製する際、適当な条件(分散方法・分散媒・樹脂など)を選定しないと、折角所望の結晶を用いたにも係わらず、作製される分散液に他の結晶型が混入してしまうことがある。このため、所望の特性を得ることができないことがあった。この点に関して、分散条件を検討した結果、適当な分散媒及びバインダー樹脂を用いることにより、安定な分散液を得られることが分かり、本発明を完成するに至った。

【0012】したがって、本発明によれば、上記目的は(1)「CuKαの特性X線(波長1.54Å)に対するブラッグ角2θの回折ピーク(±0.2°)として、少なくとも27.2°に最大回折ピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして7.3°にピークを有することを特徴とするチタニルフタロシアニン結晶」、(2)「前記チタニルフタロシアニンが、9.4°より低角側の領域における回折ピークが7.3°であることを特徴とする前記第(1)項に記載のチタニルフタロシアニン結晶」、(3)「前記チタニルフタロシアニンが、7.4～9.4°の範囲にピークを有さないことを特徴とする前記第(1)項に記載のチタニルフタロシアニン結晶」、(4)「前記チタニルフタロシアニンが、28.6°にも同時にピークを有する場合、その強度が27.2°の強度の20%未満であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(3)項の何れか1に記載のチタニルフタロシアニン結晶」、(5)「前記チタニルフタロシアニンが、ハロゲン化チタンを用いずに合成されたものであることを特徴とする前記第(1)項乃至第(4)項の何れか1に記載のチタニルフタロシアニン結晶」によって達成される。

【0013】また本発明によれば、上記目的は、(6)

「Cu K $\alpha$ の特性X線(波長1.514Å)に対するブラッグ角2 $\theta$ の回折ピーク(±0.2°)として、少なくとも7.0°~7.5°に最大回折ピークを有する不定形チタニルフタロシアニンを水の存在下で有機溶媒により、結晶変換を行なうことを特徴とする前記第(1)項乃至第(5)項の何れか1に記載のチタニルフタロシアニンの製造方法」、(7)「前記7.0°~7.5°の回折ピークの半値巾が1°以上である不定形チタニルフタロシアニンを水の存在下で有機溶媒により、結晶変換を行なうことを特徴とする前記第(6)項に記載のチタニルフタロシアニンの製造方法」、(8)「前記有機溶媒が少なくとも、テトラヒドロフラン、トルエン、塩化メチレン、二硫化炭素、オルトジクロロベンゼン、1,1,2-トリクロロエタンの中から選ばれる一種を含むことを特徴とする前記第(6)項または第(7)項に記載のチタニルフタロシアニンの製造方法」によって達成される。

【0014】さらにまた本発明によれば、上記目的は(9)「前記第(1)項~第(5)項に記載のチタニルフタロシアニン結晶を含有することを特徴とする電子写真感光体用分散液」、(10)「前記分散液に含有される分散媒が少なくとも、ケトン系あるいはエステル系有機溶媒の中から選ばれる一種を含むことを特徴とする前記第(9)項に記載の電子写真感光体用分散液」、(11)「前記分散液に含有されるバインダー樹脂が少なくとも、アセチル化度が4mol%以上のポリビニルアセタールを含むことを特徴とする前記第(9)項または第(10)項に記載の電子写真感光体用分散液」によって達成される。

【0015】目的とする結晶形を得る方法は、合成過程において公知手法と同様な手法による方法、洗浄、精製過程で結晶を変える方法、特別に結晶変換工程を設ける方法が挙げられる。さらに、結晶変換工程を設ける方法の中には溶媒、機械的な負荷による一般的な変換法並びに、チタニルフタロシアニンを硫酸中にて溶解せしめ、この溶液を水に注ぎ得られる無定形結晶を経て上記変換を行なう硫酸ベースティング法が挙げられる。

【0016】これらの中でも、不定形結晶を経た後、水の存在下で有機溶媒と接触させることによる結晶変換により所望の結晶型を得る方法が好適に用いられる。特に、最大回折ピークを7.0°~7.5°に持ち無定形のものを用いること、更に好ましくは7.0°~7.5°のピーク半値巾が1°以上のものが好適に使用できる。

【0017】また、結晶変換に用いる有機溶媒は所定の結晶型を得られるものであれば、いかなる有機溶媒も使用できるが、特にテトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、トルエン、塩化メチレン、二硫化炭素、オルトジクロロベンゼン、1,1,2-トリクロロエタンの中から選ばれる一種を含むことが望ましい。なお、有機溶媒は二種以上混合して用いても構わない。

【0018】上述したように、高感度を示すTiOPcを用いた感光体でもカールソンプロセスおよび類似プロセスにおいて繰り返し使用した場合、帯電性の低下と残留電位の上昇を生じ、感光体の寿命を決定していた。本発明者らは、TiOPcの結晶型に着目し、この課題を解決すべく感光体の繰り返し使用後の静電特性に関して検討を行なった結果、前述の特定のX線回析スペクトルを示すTiOPcを用いた場合に、上記物性の繰り返し特性が優れたものになることを確認し、本発明を完成した。

【0019】更に、上述のようなチタニルフタロシアニンも、その合成工程によって、それを用いた感光体の特性が大きく異なる。チタニルフタロシアニンを合成するルートは幾つか知られているが、うち、ハロゲン化チタンを用いる方法もある。この方法により作製されたチタニルフタロシアニンをを用いた感光体は、繰り返し使用において、帯電性の低下が著しいことを見いだした。これを回避するためには、ハロゲン化チタンを用いずに合成する(例えば、有機チタンを原料とする)方法により作製することが望ましい。

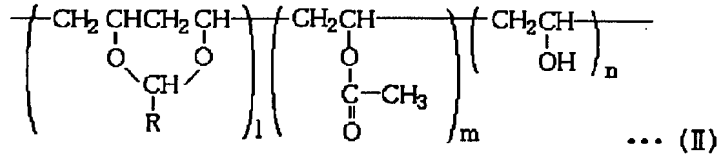
【0020】本発明におけるTiOPcのX線スペクトルは、合成・精製・結晶変換工程を経て作製されたTiOPc結晶を市販のX線回析スペクトル測定装置により測定することができる。

【0021】本発明におけるTiOPcにおける特定ピーク(例えば、7.3°、27.2°、28.6°)のピーク強度について説明する。前述の装置にて、一般的なX線回析スペクトルを測定し、ベースライン補正を行なった後、それぞれのピーク強度を求めた値が、本発明でいうところのピーク強度である。また、ピークの半値巾とは、ベースライン補正後のピーク強度の1/2強度におけるピークの幅をいう。

【0022】本発明の電子写真感光体用分散液に用いられる分散媒について説明する。分散媒は、結晶型を変化させないものであればいかなるものも使用できるが、特にケトン系溶媒あるいはエステル系溶媒が有効に使用できる。ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-メチル-4-ペンタノン、2-ヘプタノン、イソホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノンなどが挙げられる。また、エステル系溶媒としては、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル等が挙げられる。これら溶媒は単独で用いてもよいが、他の溶媒と混合して用いても構わない。

【0023】更に本発明の電子写真感光体用分散液に用いられるバインダー樹脂について説明する。バインダー樹脂は分散系が安定で、感光体特性に影響を与えないものならば、いかなるものを使用できるが、ポリビニルア

セタールが良好に用いられる。ポリビニルアセタールは下記(II)式で表わされるが、Rがプロピル基だけのいわゆるポリビニルブチラールが有効に使用される。特にアセチル化度が4mol%以上のポリビニルアセタールは中でも特に有効に使用できる。これらバインダー樹\*



\* 脂は単独でも良好に使用できるが、他のバインダー樹脂を併用することも可能である。

【0024】

【化2】

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明の応用例である電子写真感光体を図面に沿って説明する。第1図は、本発明の光導電性材料を用いた電子写真感光体を表わす断面図であり、導電性支持体(31)上に、電荷発生材料と電荷輸送材料を主成分とする単層感光層(33)が設けられている。第2、3図は、本発明の光導電性材料を用いた電子写真感光体の別の構成例を示す断面図であり、電荷発生材料を主成分とする電荷発生層(35)と、電荷輸送材料を主成分とする電荷輸送層(37)とが、積層された構成をとっている。

【0026】導電性支持体(31)としては、体積抵抗 $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を、蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のアラスチック、紙に被覆したもの、あるいは、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを、押し出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨などの表面処理した管などを使用することができる。また、特開昭52-36016号公報に開示されたエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルトも導電性支持体(31)として用いることができる。

【0027】この他、上記支持体上に導電性粉体を適当な結着樹脂に分散して塗工したものも、本発明の導電性支持体(31)として用いることができる。この導電性粉体としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、またアルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属粉、あるいは導電性酸化スズ、ITOなどの金属酸化物粉体などがあげられる。また、同時に用いられる結着樹脂には、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、※50

※ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂があげられる。このような導電性層は、これらの導電性粉体と結着樹脂を適当な溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、トルエンなどに分散して塗布することにより設けることができる。

【0028】さらに、適当な円筒基体上にポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステルポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、テフロンなどの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブによって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電性支持体(31)として良好に用いることができる。

【0029】次に感光層について説明する。感光層は単層でも積層でもよいが、説明の都合上、先ず電荷発生層(35)と電荷輸送層(37)で構成される場合から述べる。

【0030】電荷発生層(35)は、電荷発生材料として上述した特定のX線の回析スペクトルを示すTiOPcを主成分とする層である。電荷発生層(35)は、前記TiOPcを必要に応じてバインダー樹脂とともに適当な溶剤中にボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などを用いて分散し、これを導電性支持体上に塗布し、乾燥することにより形成される。

【0031】必要に応じて電荷発生層(35)に用いられる結着樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミド、ポリビニルベンゼン、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。中でもポリビニルブチラールに代表されるポリビニルアセタールは良好に使用される。特にアセチル化度が4mol%以上のブチラール樹脂は良好に使用される。

結着樹脂の量は、電荷発生物質100重量部に対し0～500重量部、好ましくは10～300重量部が適当である。

【0032】電荷発生層(35)には、上述した特定のX線回折スペクトルを与えるTiOPcの他にその他の電荷発生材料を併用することも可能であり、その代表として、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、キナクリドン系顔料、キノン系縮合多環化合物、スクアリック酸系染料、他のフタロシアニン系顔料、ナフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩系染料等が挙げられ用いられる。

【0033】ここで用いられる溶剤としては、例えばイソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセルソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、リグロイン等が挙げられるが、特にケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒が良好に使用される。塗布液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる。電荷発生層(35)の膜厚は、0.01～5μm程度が適当であり、好ましくは0.1～2μmである。

【0034】電荷輸送層(37)は、電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを電荷発生層上に塗布、乾燥することにより形成できる。また、必要により可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【0035】電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質とがある。電荷輸送物質としては、例えばクロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、2,6,8-トリニトロ-4H-インデノ〔1,2-b〕チオフェン-4-オン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン-5,5-ジオキサイド、ベンゾキノン誘導体等の電子受容性物質が挙げられる。

【0036】正孔輸送物質としては、ポリ-N-ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリ- $\alpha$ -カルバゾールエチルグルタメートおよびその誘導体、ヒレン-ホルムアルデヒド縮合物およびその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、ポリシラン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリアルアミン誘導体、ジアリアルアミン誘導体、トリアリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、 $\alpha$ -フェニルスチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ジアリアルメタン誘導体、トリアリアルメタン誘導体、

9-スチリルアントラセン誘導体、ヒラゾリン誘導体、ジビニルベンゼン誘導体、ヒドラゾン誘導体、インデン誘導体、ブタジェン誘導体、ヒレン誘導体等、ビススチルベン誘導体、エナミン誘導体等その他公知の材料が挙げられる。これらの電荷輸送物質は単独、または2種以上混合して用いられる。

【0037】結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジェン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアレート、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。

【0038】電荷輸送物質の量は結着樹脂100重量部に対し、20～300重量部、好ましくは40～150重量部が適当である。また、電荷輸送層の膜厚は5～100μm程度とすることが好ましい。ここで用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトンなどが用いられる。

【0039】また、電荷輸送層には電荷輸送物質としての機能とバインダー樹脂の機能を持った高分子電荷輸送物質も良好に使用される。これら高分子電荷輸送物質から構成される電荷輸送層は耐摩耗性に優れたものである。高分子電荷輸送物質としては、公知の材料が使用できるが、トリアリアルアミン構造を主鎖および/または側鎖に含むポリカーボネートが良好に用いられる。

【0040】本発明の感光体において電荷輸送層(37)中に可塑剤やレベリング剤を添加してもよい。可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど一般の樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は、結着樹脂に対して0～30重量%程度が適当である。レベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイルなどのシリコンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいは、オリゴマーが使用され、その使用量は結着樹脂に対して、0～1重量%が適当である。

【0041】次に感光層が単層構成(33)の場合について述べる。上述した特定のX線回折スペクトルを与えるTiOPcを結着樹脂中に分散した感光体を使用できる。単層感光層は、電荷発生物質および電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥することによって形成できる。さらに、この

感光層には上述した電荷輸送材料を添加した機能分離タイプとしてもよく、良好に使用できる。また、必要により、可塑剤やレベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【0042】結着樹脂としては、先に電荷輸送層(37)で挙げた結着樹脂をそのまま用いるほかに、電荷発生層(35)で挙げた結着樹脂を混合して用いてもよい。もちろん、先に挙げた高分子電荷輸送物質も良好に使用できる。結着樹脂100重量部に対する電荷発生物質の量は5~40重量部が好ましく、電荷輸送物質の量は0~190重量部が好ましく、さらに好ましくは50~150重量部である。単層感光層は、電荷発生物質、結着樹脂を必要ならば電荷輸送物質とともにテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジクロロエタン、シクロヘキサン等の溶媒を用いて分散機等で分散した塗工液を、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコートなどで塗工して形成できる。単層感光層の膜厚は、5~100 $\mu$ m程度が適当である。

【0043】本発明の応用例である感光体においては、導電性支持体(31)と感光層との間に下引き層を設けることができる。下引き層は一般には樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に感光層を溶剤で塗布することを考えると、一般の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド-メラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。また、下引き層にはモアレ防止、残留電位の低減等のために酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で例示できる金属酸化物の微粉末顔料を加えてもよい。

【0044】これらの下引き層は前述の感光層におけるような適当な溶媒、塗工法を用いて形成することができる。更に本発明における下引き層として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用することもできる。この他、本発明における下引き層には、 $Al_2O_3$ を陽極酸化にて設けたものや、ポリバラキシリレン(バリレン)等の有機物や $SiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO_2$ 、ITO、 $CeO_2$ 等の無機物を真空薄膜作成法にて設けたものも良好に使用できる。このほかにも公知のものを用いることができる。下引き層の膜厚は0~5 $\mu$ mが適当である。

【0045】本発明の応用例である感光体においては、感光層保護の目的で、保護層が感光層の上に設けられることもある。保護層に使用される材料としてはABS樹脂、ACS樹脂、オレフィン-ビニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル、アリル樹脂、フェノール樹

脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリレート、ポリアリルスルホン、ポリブチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリスチレン、AS樹脂、ブタジエンスチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂等の樹脂が挙げられる。保護層にはその他、耐摩耗性を向上する目的でポリテトラフルオロエチレンのような弗素樹脂、シリコン樹脂およびこれらの樹脂に酸化チタン、酸化錫、チタン酸カリウム等の無機材料を分散したもの等を添加することができる。保護層の形成法としては通常の塗布法が採用される。なお保護層の厚さは0.1~10 $\mu$ m程度が適当である。また、以上のほかに真空薄膜作成法にて形成したa-C、a-SiCなど公知の材料を保護層として用いることができる。

【0046】本発明の感光体においては感光層と保護層との間に中間層を設けることも可能である。中間層には、一般にバインダー樹脂を主成分として用いる。これら樹脂としては、ポリアミド、アルコール可溶性ナイロン、水溶性ポリビニルブチラール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。中間層の形成法としては、前述のごとく通常の塗布法が採用される。なお、中間層の厚さは、0.05~2 $\mu$ m程度が適当である。

【0047】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明が実施例により制約を受けるものではない。なお、部はすべて重量部である。まず、本発明におけるチタニルフタロシアニンの具体的な合成例を述べる。

【0048】(合成例1~6および比較合成例1~2)

1、3-ジイミノイソインドリン29.2gとスルホラン200mlを混合し、窒素気流下でチタニウムテトラブトキシド20.4gを滴下する。滴下終了後、徐々に180℃まで昇温し、反応温度を170℃~180℃の間に保ちながら5時間攪拌して反応を行なった。反応終了後、放冷した後析出物を濾過し、クロロホルムで粉体が青色になるまで洗浄し、つぎにメタノールで数回洗浄し、さらに80℃の熱水で数回洗浄した後乾燥し、粗チタニルフタロシアニンを得た。粗チタニルフタロシアニンを20倍量の濃硫酸に溶解し、100倍量の氷水に攪拌しながら滴下し、析出した結晶をろ過、ついで洗浄液が中性になるまで水洗いを繰り返し、チタニルフタロシアニン顔料のウェットケーキを得た。得られたこのウェットケーキ2gを表1に示す有機溶媒20gに投入し、4時間攪拌を行なった。これにメタノール100gを追加して、1時間攪拌を行なった後、濾過を行ない、乾燥して、本発明のチタニルフタロシアニン粉末を得た。

【0049】得られたチタニルフタロシアニン粉末を、下記の条件によりX線回折スペクトル測定した。

X線管球：Cu

電圧：50kV

電流：30mA

走査速度：2°/分

走査範囲：3°～40°

時定数：2秒

【0050】X線回折スペクトルから、最低角側のピーク位置および28.6°のピーク強度の27.2°のピーク強度に対する割合を次のように求めた。まず、スベ\*

\*クトルをベースライン補正を行ない、27.2°および28.6°のピーク強度を求める。これを単純に比較して百分率として割合を求めた。その結果を併せて表1に示す。なお、得られたウェットケーキを乾燥したものと合成例1～6および比較例合成例1～2で作製された顔料のX線回折スペクトルを図4～7に示す。合成例1～6のスペクトルはほとんど同一なもののため、合成例4で作製した顔料のX線回折スペクトルを代表例として図5に示す。

【0051】

【表1】

	使用溶媒	最低角ピーク位置	28.6°のピーク強度の27.2°のピーク強度に対する割合(%)
合成例1	テトラヒドロフラン	7.3°	7.2
合成例2	トルエン	7.3°	8.0
合成例3	塩化メチレン	7.3°	6.6
合成例4	二酸化炭素	7.3°	5.8
合成例5	オルトジクロロベンゼン	7.3°	8.2
合成例6	1,1,2-トリクロロエタン	7.3°	7.4
比較合成例1	メタノール	6.9°	72.4
比較合成例2	アセトン	7.5°	44.9

【0052】(比較合成例3) 特開平1-299874号公報に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、合成例1で作製したウェットケーキを乾燥し、乾燥物1gをポリエチレングリコール50gに加え、100gのガラスビーズと共に、サンドミルを行なった。結晶転移後、希硫酸、水酸化アンモニウム水溶液で順次洗浄し、乾燥して顔料を得た。

【0053】(比較合成例4) 特開平3-269064号公報に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、合成例1で作製したウェットケーキを乾燥し、乾燥物1gをイオン交換水10gとモノクロロベンゼン1gの混合溶媒中で1時間攪拌(50℃)した後、メタノールとイオン交換水で洗浄し、乾燥して顔料を得た。

【0054】(比較合成例5) 特開平2-8256号公報に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、フタロジニトリル9.8gと1-クロロナフタレン75mlを攪拌混合し、窒素気流下で四塩化チタン2.2mlを滴下する。滴下終了後、徐々に200℃まで昇温し、反応温度を200℃～220℃の間に保ちながら3\*

※時間攪拌して反応を行なった。反応終了後、放冷し130℃になったところ熱時ろ過し、ついで1-クロロナフタレンで粉体が青色になるまで洗浄、つぎにメタノールで数回洗浄し、さらに80℃の熱水で数回洗浄した後、乾燥し顔料を得た。

【0055】(比較合成例6) 特開昭64-17066号公報に記載の方法に準じて、顔料を作製した。すなわち、α型TiOPc5部を食塩10gおよびアセトフェノン5gと共にサンドグラインダーにて100℃-10時間結晶変換処理を行なった。これをイオン交換水及びメタノールで洗浄し、希硫酸水溶液で精製し、イオン交換水で酸分がなくなるまで洗浄した後、乾燥して顔料を得た。

【0056】以上の比較合成例3～6で作製した顔料は先ほどと同様の方法でX線回折スペクトルを測定し、それぞれの公報に記載のスペクトルと同様であることを確認した。表2に先の表1と同様な評価結果を示す。

【0057】

【表2】



15	16
	最低角ピーク位置
	28.6° のビーク強度の27.2° のビーク強度に対する割合(%)
比較合成例3	7.3
比較合成例4	9.6
比較合成例5	7.5
比較合成例6	7.3° (但し7.6° にもビーク有り)

【0058】(実施例1～6および比較例1～6)合成例1～6および比較合成例1～6で作製した顔料を用い\*

合成した顔料	15部
ポリビニルブチラール(アセチル化度 4mol%)	10部
メチルエチルケトン	600部

メチルエチルケトンによりポリビニルブチラールを溶解し、次いでそれぞれ合成した顔料を加え、ボールミリングにより分散を行なった。

【0059】(実施例7～12および比較例7～12)実施例1～6および比較例1～6で用いたメチルエチルケトンの代わりに、酢酸n-ブチルを分散媒として用いた以外は全く同様に分散液を作製した。

【0060】(比較例13～24)実施例1～6および比較例1～6で用いたメチルエチルケトンの代わりに、ブタノールを分散媒として用いた以外は全く同様に分散液を作製した

【0061】実施例1～12および比較例1～24で作製した分散液を浸漬塗工法により表面を陽極酸化したアルミドラムに塗工製膜した。また分散液作製後、1ヶ月の静置保管テストを行なった。その結果、実施例1～12および比較例1～12で作製した分散液は浸漬塗工に※

※よりいずれも良好な塗膜が得られたが、比較例13～24で作製した分散液は分散が不良で良好な結果が得られなかった。また1ヶ月後の静置保管の後、沈降性を目視にて確認したが、実施例1～12および比較例1～12で作製した分散液は沈降がわずかで、攪拌するだけで十分に再分散が可能であった。一方、比較例13～24で作製した分散液は沈降が著しく、保管容器の底に顔料が溜まっており、再分散が非常に困難であった。

【0062】(実施例13～18および比較例25～30)実施例1～6および比較例1～6で作製した分散液を用いて以下の電子写真感光体を作製した。厚さ1mmのアルミ板上に、下記組成の中間層用塗工液、電荷発生層用塗工液、電荷輸送層用塗工液を順次、塗布乾燥して、4μmの中間層、0.3μmの電荷発生層、25μmの電荷輸送層からなる電子写真感光体を形成した。

〔下引き層塗工液〕

二酸化チタン粉末	15部
ポリビニルブチラール	6部
2-ブタノン	150部

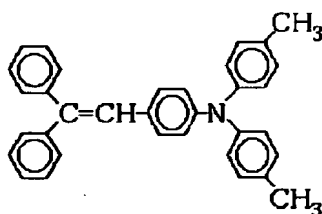
〔電荷発生層塗工液〕先述の分散液をそれぞれ用いた ★ ★ (対応は表3に記載)。

〔電荷輸送層塗工液〕

ポリカーボネート	10部
下記構造式の電荷輸送物質	8部

【0063】

〔化3〕



塩化メチレン

80部

【0064】上記のように作製した電子写真感光体を静電複写紙試験装置(川口電気製作所製SP-428型)を用いて次のように評価した。まず、-5.6kVの放電電圧にて、コロナ帯電を15秒間行ない、次いで、暗

減衰させ、暗減衰15秒後に $1\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の光( $780\pm10\text{nm}$ )を照射した。この時、帯電15秒後の表面電位 $V15(-V)$ 、 $V15$ と暗減衰後の表面電位 $V30(-V)$ の比(DD)、および暗減衰後の表面電位 $V30(-V)$ を半分の電位に光減衰させるのに必要な露光量 $E1/2[\mu\text{J}/\text{cm}^2]$ を測定した。結果を表\*

\*3に示す。更に、上記の帯電と露光を30分間繰り返した後、同様の測定を行ない、疲労後の特性とした。結果を表3に合わせて示す。

【0065】

【表3】

		疲労前			疲労後		
	分散液	V15(-V)	D.D.	E1/2	V15(-V)	D.D.	E1/2
実施例13	実施例1	1580	0.83	0.20	1492	0.79	0.19
実施例14	実施例2	1670	0.84	0.22	1490	0.80	0.21
実施例15	実施例3	1575	0.85	0.21	1488	0.80	0.20
実施例16	実施例4	1583	0.84	0.21	1493	0.79	0.21
実施例17	実施例5	1580	0.83	0.21	1486	0.79	0.20
実施例18	実施例6	1678	0.83	0.22	1480	0.78	0.21
比較例25	比較例1	1090	0.30	0.43	700	0.11	0.44
比較例26	比較例2	1580	0.74	0.35	1030	0.22	0.36
比較例27	比較例3	1492	0.73	0.23	1218	0.36	0.25
比較例28	比較例4	1523	0.81	0.30	1322	0.44	0.41
比較例29	比較例5	1486	0.45	0.33	1080	0.18	0.35
比較例30	比較例6	1477	0.60	0.24	1178	0.21	0.27

表3より、実施例13～18の電子写真感光体は疲労後においても帯電性および光感度が良好であることがわかる。

※

合成した顔料

15部

ポリビニルブチラール(アセチル化度 5.5mol%)

10部

メチルエチルケトン

600部

メチルエチルケトンにポリビニルブチラールを溶解し、次いでそれぞれ合成した顔料を加え、ボールミリングにより分散を行なった。これを電荷発生層に用いて、実施★

★例13と同じ方法・条件にて感光体を作製した。

合成した顔料

15部

ポリビニルブチラール(アセチル化度 2mol%)

10部

メチルエチルケトン

600部

メチルエチルケトンによりポリビニルブチラールを溶解し、次いでそれぞれ合成した顔料を加え、ボールミリングにより分散を行なった。これを電荷発生層に用いて、実施例13と同じ方法・条件にて感光体を作製した。 ☆40

☆【0068】上記のように作製した感光体を実施例13と同じように評価した。結果を表4に示す。

【0069】

【表4】

	疲労前			疲労後		
	V15(-V)	D.D.	E1/2	V15(-V)	D.D.	E1/2
実施例19	1580	0.85	0.21	1497	0.80	0.21
実施例20	1580	0.83	0.21	1350	0.58	0.21

【0070】

【発明の効果】以上、詳細かつ具体的な説明から明らかに、本発明によれば、特定のX線回折スペクトルを与える新規なチタニルフタロシアニン結晶が提供され

◆る。これを使用した感光体は高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帯電性の低下と残留電位の上昇を生じない安定な特性を有するものである。また、長期の保存によっても上述の安定した特性を維持できる分散液が

提供されるという極めて優れた効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光導電性材料を用いた電子写真感光体を表わす断面図である。

【図2】本発明の光導電性材料を用いた電子写真感光体の別の構成例を示す断面図である。

【図3】本発明の光導電性材料を用いた電子写真感光体の更に別の構成例を示す断面図である。

【図4】チタニルフタロシアニンウエットケーキの乾燥品 10のX線回析スペクトルを示した図である。

【図5】本発明における合成例4で作製した顔料のX線回析スペクトルを示した図である。

【図6】比較合成例1で作製した顔料のX線回析スペクトルを示した図である。

【図7】比較合成例2で作製した顔料のX線回析スペクトルを示した図である。

【符号の説明】

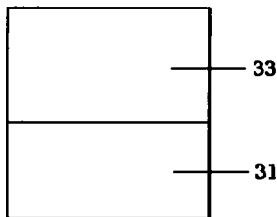
31 導電性支持体

33 単層感光層

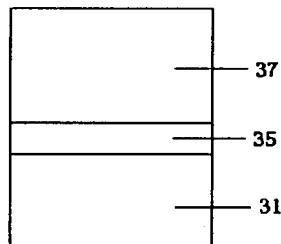
35 電荷発生層

37 電荷輸送層

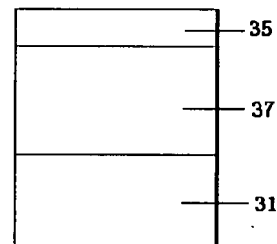
【図1】



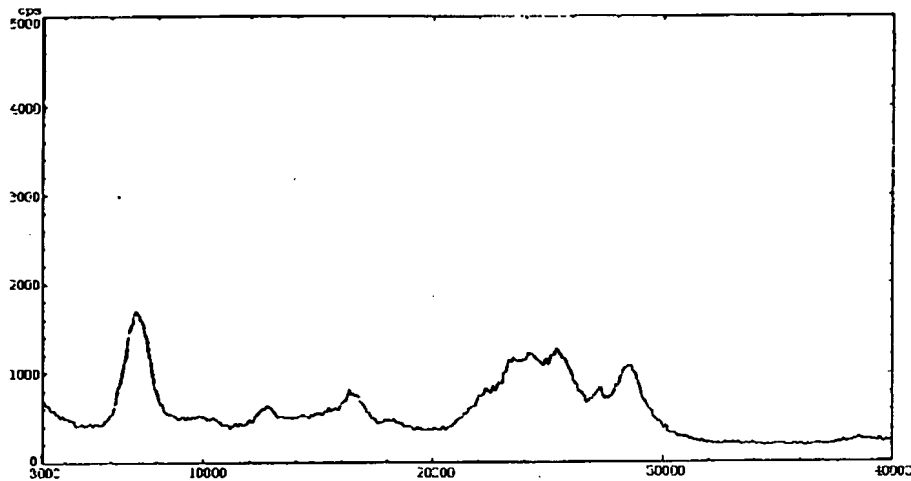
【図2】



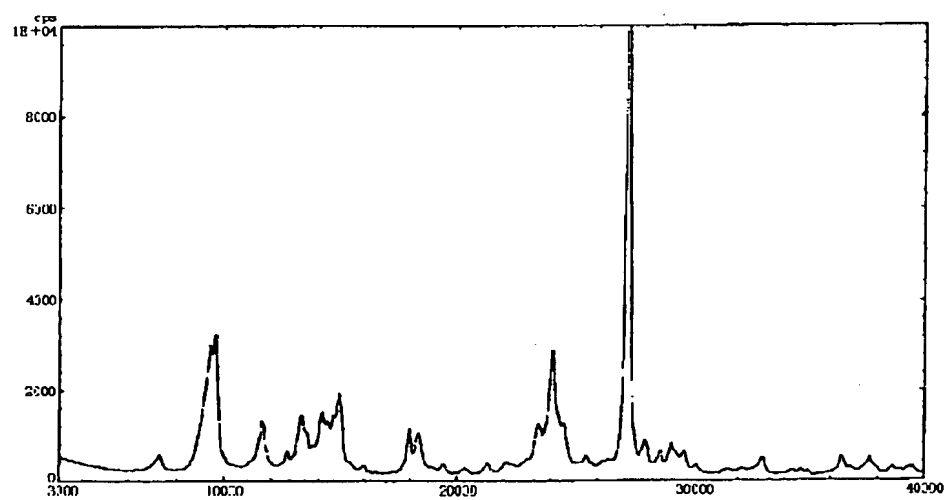
【図3】



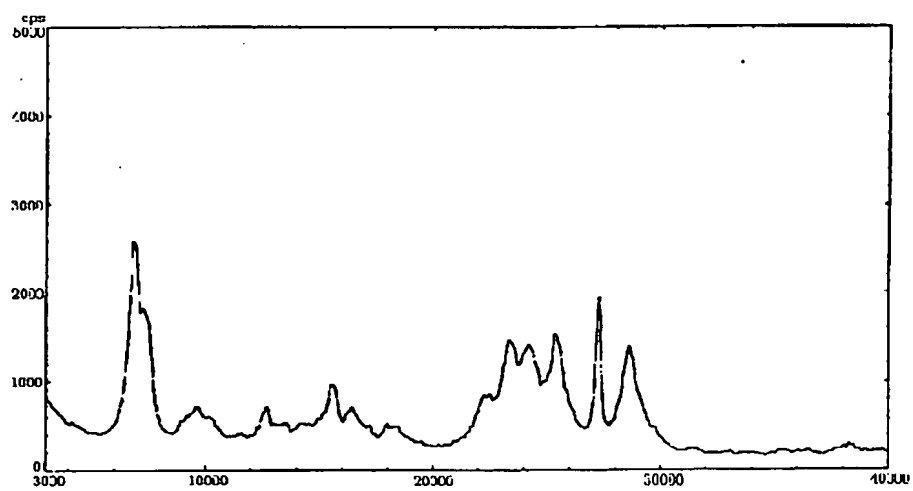
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

